

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11256153 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 09 . 99**

(51) Int. Cl

**C09K 11/80**  
**C09K 11/80**

(21) Application number: **11006273**

(22) Date of filing: **13 . 01 . 99**

(30) Priority: **14 . 01 . 98 CN 98 98111112**

(71) Applicant: **CHINA JAPAN JOINT VENTURE  
NANKING BATSUKOKUSI  
SOSHOKU SEIHIN YUGENKOSHI**

(72) Inventor: **FUKUI TOSHINOBU  
CHIN HEI  
SHA MEIGEN  
YU KOKKAI**

**(54) PARTICULATE LUMINOUS FLUORESCENT  
POWDER AND ITS PRODUCTION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a particulate luminous fluorescent powder having a great luminous intensity, a long emission time and excellent in water resistance by using an aluminate of an alkaline earth metal containing Eu as a main activator.

**SOLUTION:** This particulate luminous fluorescent powder comprises an aluminate of an alkaline earth metal containing Eu as a main activator. The composition of

the fluorescent powder is represented by the following formula:  $(A_{1-x-y}D_xE_y)O \cdot a(G_{1-z}H_z)_2O_3$  [A is one kind of Mg, Ca, Sr and Ba which are alkaline earth metals and bivalent metal Zn; D is an activator Eu; E is one or more kinds of elements selected from the group of lanthanoids Dy, Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and transition metals Mn, Zr, Nb, Ti, Sb, Li, Ge, In and W which are a coactivator; G is Al of a mother crystal substance; H is B or Ga of a substrate crystal substance;  $0.0001 \leq (x) \leq 0.5$ ;  $0.0001 \leq (y) \leq 0.3$ ;  $0.0001 \leq (z) \leq 0.5$ ;  $0.5 \leq (a) \leq 3.0$ ].

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256153

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 11/80識別記号  
CPM  
CPNF I  
C 0 9 K 11/80CPM  
CPN

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-6273

(22) 出願日 平成11年(1999) 1月13日

(31) 優先権主張番号 9 8 1 1 1 1 2 . 2

(32) 優先日 1998年 1月14日

(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 599006225

中日合資南京▲バツ▼克斯裝飾制品有限公司

中華人民共和國江蘇省南京市鎮金五村十六號

(72) 発明者 福井 利信

中華人民共和國江蘇省南京市鎮金五村十六號 中日合資南京▲バツ▼克斯裝飾制品有限公司内

(74) 代理人 弁理士 竹内 裕

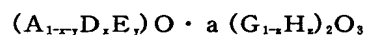
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子状の蓄光性蛍光粉及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が強く、発光時間が長く、耐水性に優れた微粒子状の蓄光性蛍光粉を提供することを課題とする。

【解決手段】 以下の一般式にて定義される蓄光性蛍光粉に関する新組成を提供することを特徴とする。



A: アルカリ土類金属の Mg, Ca, Sr, Ba 及び 2 価金属 Z<sub>n</sub> 中の一種。

D: 活性化剤 Eu。

E: 共活性化剤であるランタノイドの Dy, Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び遷移金属の Mn, Zr, Nb, Ti, Sb, Li, Ge, In, W の群より選ばれた一種以上の元素。

O: 酸素。

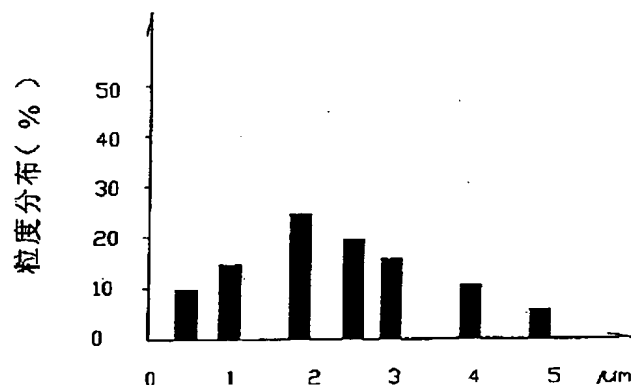
G: 母結晶体である Al。

H: 基質結晶体の B 又は Ga。

x, y, z, 及び a の範囲

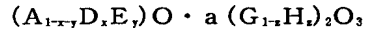
$0.0001 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.0001 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.0001 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.$

$5 \leq a \leq 3.0$



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】Eu を主な活性化剤とするアルカリ土類金属のアルミン酸塩からなる微粒子状の蓄光性蛍光粉であって、この蛍光粉の組成は下記的一般式にて定義される：



上記の式中 A はアルカリ土類金属の Mg, Ca, Sr, Ba 及び 2 価金属 Zn 中の一種であり、D は活性化剤 Eu であり、E は共活性化剤であるランタノイドの Dy, Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び遷移金属の Mn, Zr, Nb, Ti, Sb, Li, Ge, In, W の群より選ばれた一種以上の元素であり、O は酸素であり、G は母結晶体の Al であり、H は基質結晶体の B または Ga であり、式中における x, y, z 及び a の範囲は下記により構成される：

$$0.0001 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.0001 \leq y \leq 0.3,$$

$$0.0001 \leq z \leq 0.5,$$

$$0.5 \leq a \leq 3.0$$

【請求項 2】蓄光性蛍光粉の粒子が平均粒径 = 2 ミクロンの時に得られた特性を備えることを特徴とする請求項 1 記載の微粒子状の蓄光性蛍光粉。

【請求項 3】 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  を Al の原材料とし、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  を Sr の原材料とし、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  を Ba の原材料とし、 $Eu_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$  及び  $H_3BO_3$  をそれぞれ Eu, Dy 及び B の原材料とすることを特徴とする微粒子状の蓄光性蛍光粉の製造方法。

【請求項 4】原材料とする三種の塩化物の水溶液とアンモニウムイオン水溶液を 80℃ の水の中に入れ、冷却、濾過、乾燥した後、分散させる工程を含むことを特徴とする請求項 3 記載の微粒子状の蓄光性蛍光粉の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する分野】本発明は微粒子状の蓄光性蛍光粉とその製造方法に関するものである。蓄光性蛍光粉とは、太陽又は他の光源により照射されて、光を蓄え、暗所で長時間にわたって発光することが可能であり、数々の産業分野において使用されている材料である。

## 【0002】

【従来の技術】従来の蓄光性蛍光粉はほとんど硫黄化合物であり、例えば、 $ZnS : Cu$ 、 $Co$  又は  $CaS : Ce$  などから形成されているが、これらの蓄光性蛍光粉は、蓄光、発光は出来るが、発光時間は 1 ~ 2 時間程度に過ぎず、化学的安定性も低く、耐水性に劣り、老化しやすいため、悪条件下では、数十時間で発光能力は急激に低下し、使用寿命が短いなどの欠点があった。又、硫黄化合物系の蓄光性蛍光粉に放射性物質を添加したものは長時間自己発光することが出来るが、この放射性物質の使用により人体汚染及び環境汚染が生じる可能性があるために国際的に使用を禁止されている。

【0003】1990 年代の初期にアルカリ土類金属であるアルミン酸塩を基質とする蓄光性蛍光粉が開発されている。この蓄光性蛍光粉は Eu により活性化されるアルミン酸塩であり、発光強度が高く、発光時間も 24 時間以上と長く、化学的にも安定し、耐光性に優れ、且つ使用寿命が長い等の長所があるため、広範囲に応用されており、例えば蛍光インク、蛍光塗料、蛍光プラスチック、蛍光ガラス印刷、蛍光布、装飾製品及び低強度光源等に使用されている。

【0004】しかしながら、この種のアルミン酸塩の蓄光性蛍光粉の工業製品は、 $\alpha-Al_2O_3$  と数種類の必要な化合物とを混合させ、1300℃ 以上の高温固体層で反応させることにより製造されているため、この製品は陶土状の硬い固体となる。この 1300℃ 以上の高温処理を行って陶土状の硬い固体となる理由は、 $\alpha-Al_2O_3$  の化学活性が低く、十分高い温度でなければアルカリ土類金属等の成分と反応しないからである。高温の反応で単斜結晶アルミン酸塩を生成し、 $Eu_2O_3$  のようなランタノイド金属活性化剤が結晶の中に導入され、発光中心及び格子欠陥を形成する。この陶土状の硬い製品は、強力な粉砕の処理を施さないと数十ミクロンの粉末を得ることが出来ない。又、粉砕時において発光結晶に生じた傷に活性化エネルギーが吸収されるので、発光能力が減じる。粒径が 10 ミクロン以下になると光度が急激に落ち、粒径が 3 ミクロン以下になると発光が微弱過ぎて実用に供することが難しくなり、従って、オフセット印刷用蛍光インク、複写機用蛍光トナー、繊維染料等において必要とされる微粉末蓄光性蛍光粉の応用が制限されることになる。従来、粒径が過大、粒径分布が広いなどの欠点を改良する多くの研究が行われて来たが、あまり成果をあげていなかった。

【0005】一方、アルミン酸塩からなる蓄光性蛍光粉は、低価数 Eu イオンであり、+2、+3 価数の Eu イオンが蛍光物質の活性化剤になるとき、全く違う光スペクトルを発する。アルカリ土類アルミン酸塩には、2 価の Eu イオンのみが格子欠陥を形成出来るので、製造をする際には、通常は +3 価の  $Eu_2O_3$  を Eu イオン源として、高温加熱する前に混合物中に添加する。Eu<sup>3+</sup> を Eu<sup>2+</sup> に還元するために、固体層の反応は還元雰囲気中で行われなければならない。勿論、Eu<sup>3+</sup> を Eu<sup>2+</sup> への還元収率は蓄光性蛍光粉の品質を左右している。従来の方法はフローの 5% の H<sub>2</sub> を含む N<sub>2</sub> ガスを用いて Eu<sup>3+</sup> を Eu<sup>2+</sup> に還元しているので、密閉管状の容器の中で行われなければならない、操作の手間が煩雑でありコスト高になり、大規模の生産は困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した欠点を克服し、発光強度が強く、発光時間が長く、耐水性に優れた、微粒子状の蓄光性蛍光粉及びその製造方法を提供することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明が採った手段は、以下の一般式にて定義される蓄光性蛍光粉に関する新組成を提供することを特徴とする。

【0008】 $(A_{1-x}D_xE_y)O \cdot a(G_{1-z}H_z)_2O_3$

【0009】上記の式中Aはアルカリ土類金属のMg, Ca, Sr, Ba及び2価金属Zn中の一種であり、Dは活性化剤Euであり、Eは共活性化剤であるランタノイドのDy, Nd, Pr, Ho, Er, Tm, Yb, Lu及び遷移金属のMn, Zr, Nb, Ti, Sb, Li, Ge, In, Wの群より選ばれた一種以上の元素であり、Oは酸素であり、Gは母結晶体のAlであり、Hは基質結晶体のBまたはGaである。

【0010】式中におけるx, y, z及びaの範囲は下記の通りとする。

$0.0001 \leq x \leq 0.5$ ,

$0.0001 \leq y \leq 0.3$ ,

$0.0001 \leq z \leq 0.5$ ,

$0.5 \leq a \leq 3.0$

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい実施の形態を以下に説明する。

【0012】 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を製品中のAlの原材料とし、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ を製品中のSrの原材料とし、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ を製品中のBaの原材料とし、 $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ 及び $H_3BO_3$ をそれぞれEu, Dy及びBの原材料として製品を製造する。

【0013】以下の原材料を正確に計量して用意する。

1. $SrCl_2 \cdot 6H_2O$	269g
2. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	683.2g
3. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	1.74g
4. $Eu_2O_3$	1.96g
5. $Dy_2O_3$	2.8g
6. $Sb_2O_3$	30.7g
7. $H_3BO_3$	28g
8. $COOH \cdot COOH \cdot 2H_2O$	1.4g
9. $(NH_4)_2CO_3$	486g

【0014】前記した所定量のSr, Al, Baの各塩化物を5000mlディイオンウォーターに溶かした溶液をAとし、 $(NH_4)_2CO_3$ を2000mlディイオンウォーターに溶かした溶液をBとする。溶液Aと溶液Bを5000ml、80℃のディイオンウォーターに混合し、80℃で15分間安定させてから、冷却し、濾過し、その固体を乾燥し、粉碎した後に坩堝に入れ、1300℃で1時間焼成し、冷却した後、 $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ 及び $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ を混入し4時間の湿式粉碎、分

\* 離、乾燥、粉碎した粉碎物を得る。該粉碎物を、750mlの坩堝に入れ、該坩堝の上限まで3~5cmの空間を空けて、粒子状活性炭を入れた2個の30ml入りの容器を該粉碎物の上に配置し、該2個の容器には蓋をせず、750mlの坩堝を蓋で密閉する。750mlの坩堝を密閉することにより、酸化を防いで、炭酸ガス雰囲気中で $Eu^{3+}$ を $Eu^{2+}$ に還元する。1300℃で2時間焼成し400℃まで冷却し、電気炉から取出し、室温まで冷却した後、再び粉碎し、350メッシュのふるいにかけ選別する。

## 10 【0015】

【発明の効果】上記の過程を経ることにより、発光強度が強く、発光時間が長く、且つ耐水性能が良好な微粒子状の蓄光性蛍光粉を得ることが出来た。ここに得た微粒子状の蓄光性蛍光粉の性能は、図1、図2、及び図3に示されている。尚、図3は平均粒径=2ミクロン時の残光特性曲線である。

【0016】前記実施の形態において用いた活性化剤である遷移金属を除いて、 $SrCO_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ 及び $COOH \cdot COOH \cdot 2H_2O$ を、それぞれに対応する量を取り、ボールミルに入れ、3時間混合し、前記する実施の形態と同様に、1300℃で2時間焼成し、粉碎、ふるいで選別して得られた比較製品粉の平均粒径=10ミクロン時の残光特性曲線が図4に示されている。

【0017】図3と図4とを比較すると、本発明の製造方法により得られた平均粒径=2ミクロンの蓄光性蛍光粉は、平均粒径=10ミクロンの比較製品粉よりも、発光強度及び発光時間共に同等以上に優れていることが理解できる。

## 30 【図面の簡単な説明】

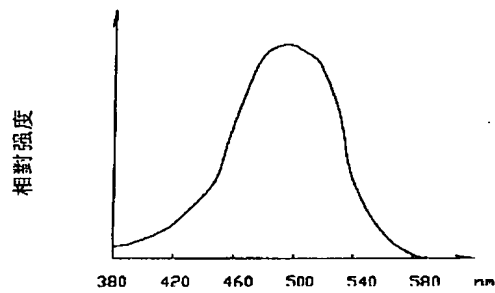
【図1】本発明の実施の形態において製造したEu, Dyにより活性化したアルミニウム、硼酸、ストロンチウム、バリウムを含む蓄光性蛍光粉の発光スペクトルを示す。

【図2】本発明の実施の形態において製造したEu, Dyにより活性化したアルミニウム、硼酸、ストロンチウム、バリウムを含む蓄光性蛍光粉の粒径分布を示す。

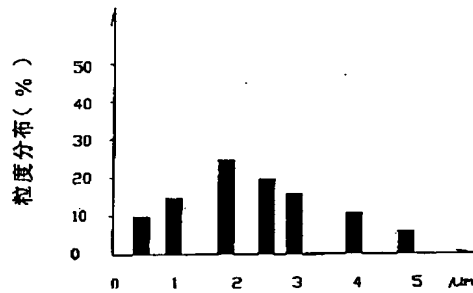
40 【図3】本発明の実施の形態において製造したEu, Dyにより活性化したアルミニウム、硼酸、ストロンチウム、バリウムを含む蓄光性蛍光粉の平均粒径=2ミクロン時の残光特性曲線を示す。

【図4】比較製品として従来の製造方法で製造したEu, Dyにより活性化したアルミニウム、硼酸、ストロンチウム、バリウムを含む蓄光性蛍光粉の平均粒径=10ミクロン時の残光特性曲線を示す。

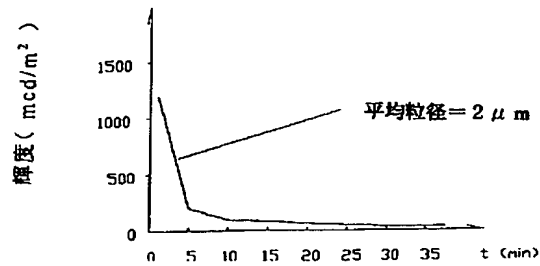
【図1】



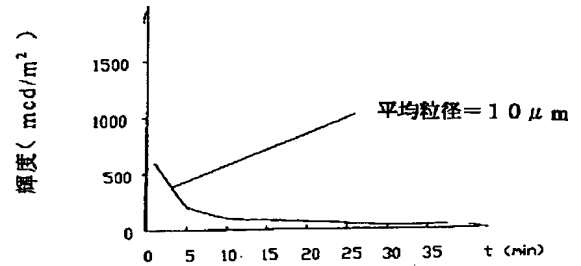
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 陳 萍  
中華人民共和国江蘇省南京市鎮金五村十六  
號 中日合資南京▲バツ▲克斯裝飾制品有  
限公司内

(72)発明者 謝 明元  
中華人民共和国江蘇省南京市鎮金五村十六  
號 中日合資南京▲バツ▼克斯裝飾制品有  
限公司内

(72)発明者 尤 國▲海▼  
中華人民共和国江蘇省南京市鎮金五村十六  
號 中日合資南京▲バツ▼克斯裝飾制品有  
限公司内